

1 / 1 OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2003176255 A

(43) Date of publication of application: 24.06.2003

(51) Int. Cl. C07C209/36

B01F 3/04, B01F 5/00, B01J 19/00, B01J 19/24, C07B 61/00,  
C07C211/50

(21) Application number: 2002251007

(22) Date of filing: 28.08.2002

(30) Priority: 30.08.2001 US 2001 842869  
21.01.2002 US 2002 053787(71) Applicant: AIR PRODUCTS & CHEMICALS  
INC(72) Inventor: WELF KEITH ALLEN  
CARTOLANO ANTHONY ROCCO  
PARRILLO DAVID JOSEPH  
BOEHME RICHARD PETER  
MACHADO REINALDO MARIO  
CARAM SYLVIA(54) MONOLITH CATALYST REACTOR COMBINED  
WITH STATIC MIXER

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a device consisting of a new static mixer and monolith catalyst reactor.

SOLUTION: This improved method for performing a

heterogeneous catalytic reaction of a reactive gas with a reactive liquid in a monolith catalyst reactor vessel under a reaction condition is provided by first mixing the reactive gas with the reactive liquid in the static mixer to form a foamed mixture, introducing the foamed mixture into the monolith catalyst reactor for performing their reaction and then recovering a reaction product from the monolith catalyst reactor.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(18) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-176255

(P2003-176255A)

(43) 公開日 平成15年6月24日 (2003.6.24)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup>       | 識別記号  | FI             | 7-73-1* (参考)    |
|----------------------------------|-------|----------------|-----------------|
| C 0 7 C 209/36                   |       | C 0 7 C 209/36 | 4 G 0 3 5       |
| B 0 1 F 3/04                     |       | B 0 1 F 3/04   | Z 4 G 0 7 5     |
| 5/06                             |       | 5/06           | D 4 H 0 0 6     |
| B 0 1 J 19/00                    | 3 2 1 | B 0 1 J 19/00  | 3 2 1 4 H 0 3 9 |
| 19/24                            |       | 19/24          | A               |
| 審査請求 有 請求項の数19 OL (全 8 頁) 最終頁に続く |       |                |                 |

(21) 出願番号 特開2002-251007(P2002-251007)

(22) 出願日 平成14年8月29日 (2002.8.29)

(31) 優先権主張番号 0 8 / 9 4 2 8 3 9

(32) 優先日 平成13年8月30日 (2001.8.30)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(31) 優先権主張番号 1 0 / 0 5 3 7 8 7

(32) 優先日 平成14年1月21日 (2002.1.21)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591035368

エア プロダクツ アンド ケミカルズ

インコーポレイテッド

AIR PRODUCTS AND CH

EMICALS INCORPORATE

D

アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ

ンタウン ハミルトン ブールヴァード

7201

(74) 代理人 100081731

弁理士 高木 千嘉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スタティックミキサーと結合されたモノリス触媒反応器

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 新規なスタティックミキサーとモノリス触媒反応器からなる装置の提供。

【解決手段】 反応条件下にあるモノリス触媒反応器内で反応体ガスと反応体液体との混合物を不均一触媒反応させるための方法において、スタティックミキサー内で反応体ガスを反応体液体と最初に混合することにより、泡立った混合物をつくり、得られる泡立った混合物を反応させるためにモノリス触媒反応器内に導入し、次いで反応生成物をこのモノリス触媒反応器から回収することからなる改良された不均一触媒反応の方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応条件下にあるモノリス触媒反応器内で反応体ガスと反応体液体との混合物を不均一触媒反応させるための方法において、スタティックミキサー内で反応体ガスを反応体液体と最初に混合することにより、泡立った混合物をつくり、移られる泡立った混合物を反応させるためにモノリス触媒反応器内に導入し、次いで反応生成物をこのモノリス触媒反応器から回収することからなる改良された不均一触媒反応の方法。

【請求項2】 モノリス触媒反応器が、1平方インチあたり100～1200個のセルを有する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 泡立った混合物を0.1～2メートル/秒の見掛け速度でモノリス触媒反応器内に上方に通過させる請求項2に記載の方法。

【請求項4】 スタティックミキサーが複数の区画からなり、それぞれの区画が、1つの軸に沿う流れの方向を有する管状のハウジングからなり、このハウジングが流れの方向に相互に噛み合いまた相互に交差するチャンネルを形成する複数の固定した強固な要素を有し、この要素は長手方向の軸に対して角度をなして延びている請求項3に記載の方法。

【請求項5】 スタティックミキサーが複数の混合区画からなり、それぞれの混合区画が、長手方向の軸の回りに前段の区画からの流れの向きに回転している請求項4に記載の方法。

【請求項6】 交差する平行なチャンネルが長手方向の軸に対して45～約90°の角度で交差する請求項5に記載の方法。

【請求項7】 スタティックミキサーの複数の区画が、長手方向の軸の回りに前段の区画から約45～90°流れの向きに回転している請求項6に記載の方法。

【請求項8】 反応剤ガスの気泡の寸法がセルの幅または動水直径の0.5～5倍であり、またモノリス触媒反応器が1平方インチあたり200～600個のセルを有する請求項7に記載の方法。

【請求項9】 水素化反応で使用する有機化合物が、ニトロ芳香族、ニトリル、不飽和有機物、およびケトンまたはアルデヒドのアミンまたは第1級もしくは第2級アミンとの反応生成物からなる群から選択される請求項8に記載の方法。

【請求項10】 有機化合物がニトロ芳香族化合物である請求項9に記載の方法。

【請求項11】 ニトロ芳香族化合物は、ニトロベンゼン、ニトロトルエン、ニトロキシレン、ニトロアニソールおよび、ハロゲン化ニトロ芳香族化合物中のハロゲンがC1、B1、IまたはFであるハロゲン化ニトロ芳香族化合物である請求項10に記載の方法。

【請求項12】 ニトロ芳香族化合物がジニトロトルエンである請求項7に記載の方法。

【請求項13】 流入口および流出口を有するモノリス触媒反応器と、流入口および流出口を有するスタティックミキサーとの組み合わせがらなり、スタティックミキサーの流出口がモノリス触媒反応器の流入口と連結している装置。

【請求項14】 モノリス触媒反応器が、1平方インチあたり100～1200個のセルを有する請求項13に記載の装置。

【請求項15】 スタティックミキサーが、長手方向の軸に対して角度をなして延びる交差する複数の平行なチャンネルからなる請求項14に記載の装置。

【請求項16】 スタティックミキサーが複数の混合区画からなり、それぞれの混合区画が、長手方向の軸の回りに前段の区画からの流れの向きに回転している請求項15に記載の装置。

【請求項17】 平行なチャンネルが45～約90°の角度で交差する請求項16に記載の装置。

【請求項18】 スタティックミキサーの区画が、長手方向の軸の回りに前段の区画から約45～90°流れの向きに回転している請求項17に記載の装置。

【請求項19】 モノリスの表面上に付着された触媒金属がVIb族、VIIb族、またはVIIf族もしくはIIf族の金属である請求項18に記載の装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【関連出願に関する相互引証】本願は2001年8月30日付け出願の米国特許出願第09/842,839号の部分継続出願である。

## 【0002】

【発明の背景】反応剤ガスと反応剤液体との間の工業的反応例えば不飽和有機化合物および縮合が可能な官能基を有する化合物の水素化が関与する反応は、撹拌槽反応器内で微細分割され粉末化されたスラリー触媒を使用することによりしばしば実施される。このスラリー相反応系は、化学プロセスの安全性、操作性および生産性に固有の問題がある。微細分割され粉末化された触媒はしばしば発火性であり、また反応器への投入および搬送に際して、運転者の取り扱いを過大にする。運転開始および運転停止のための熱サイクルの性質によって、スラリー系は共生成物の生成を促進し、このため、触媒寿命が短縮しまた所望の生成物への収率が低下する。

【0003】撹拌されている反応器内で微細分割された粉末触媒を使用することに対する別法は、ペレット化された触媒を固定床反応器内で使用することである。この反応器技術は、取り扱いおよび廃棄物の問題の多くを排除するが、技術的な多くの試みによって、液体有機化合物とのガスの反応に対して固定床反応器技術を応用することはできなかつた。反応過程における全体的な温度上昇および温度勾配を制御することは1つの問題であつ



た。第2の問題は、水素化に必要な大きな流量のため、固定床充填反応器には著しい圧力降下があることである。第3の問題は、気液分布に問題があり、従って、しばしば劣悪な転化率および局所化した濃度勾配が生じることである。

【0004】モノリス触媒反応器は固定床反応器に代替し、また慣用の固定床反応器に比べて多くの利点がある。この反応器の圧力降下は小さく、このためガスおよび液体の速度をより大きくして反応器を操作することができる。ガスおよび液体の速度がこのように大きいので、大きな物質移動および混合が促進され、またモノリスの平行なチャンネルの設計によって液体相内のガスの凝集が防止される。

【0005】以下の特許および論文は、ガス/液体反応に関する先行技術を例示する。米国特許第5,753,687号は、芳香族モノニトロ化合物を製造するために設計された装置を開示する。この反応器は、掘れた平板状の1つの部材の前面の端縁が、前設された部材の後面の端縁に対して実質的に垂直であるように系列的に配置された少なくとも1つより多くの掘れた平板状部材を収納する管からなる。反応器は1つの管と、平板状の部材が入っていない中空の1つの管とからなるのが好ましい。

【0006】Patrickら、AIChE Journal、41巻、3号(1995年3月)は、コーティングされていないコルディエライトのモノリス反応器および、滞留時間の分布を決定するのにまた気/液相反応を設計するのにこれを用いることを開示している。液体およびガスはモノリス反応器を上昇するように導入され、反応剤ガスは多孔性のガラスフリットを通過される。ガラスフリットの通過によって発生されるガス気泡は典型的にモノリスのチャンネルの幅より大きい。

【0007】米国特許第6,005,143号は、モノリス触媒反応器システムを採用する反応器内でジニトロトルエンを水素と接触させることにより、ニトロ芳香族組成物つまりジニトロトルエンを水素化する方法での改良に関する。広範にみて、この改良はプラグフローで操作されるモノリス触媒反応器内でジニトロトルエンをトルエンジアミンに本質的に溶解なしに連続して断熱的に水素化することにある。

【0008】米国特許第4,428,922号は、固定層触媒反応器内での反応に先立って水素を液体と予備混合するのにスタティックミキサーを利用することにより、固定床触媒水素化器内で過酸化水素を製造する方法を開示している。

【0009】米国特許第4,552,748号は、触媒活性のある物質が付着されている平行なチャンネルからなる反応器を通過させて使用液と水素とを上向きに流すことにより過酸化水素を製造する方法を開示している。反応生成物は反応器の上方部から取り出されそして循環される。

【0010】米国特許第5,688,047号は、混合要素を有するスタティックミキサーを開示している。これは管とその軸に対して約90°の角度で回転する混合要素とからなる。

【0011】

【発明の概要】本発明は流入口と流出口とを有するモノリス触媒反応器および流入口と流出口とを有するスタティックミキサーとからなり、スタティックミキサーの流出口がモノリス触媒反応器の流入口に連結している装置に関する。本発明は一体型触媒反応器内で反応剤ガスと反応剤液体との間の反応を実施する方法における改良にも関する。この方法への改良は、反応剤ガスおよび反応剤液体をスタティックミキサーの流入口に導入し、反応剤ガスおよび反応剤液体をそこで混合し、得られる混合された反応剤ガスおよび反応剤液体をスタティックミキサーの流出口を通過してモノリス触媒反応器の流入口に排出し、次いで得られた反応剤ガスと反応剤液体との混合物を反応させることにある。反応剤ガスと反応剤液体との混合物は、モノリス触媒反応器を流れて上向きに流される場合に、ジニトロトルエンの水素化において安全面で特別な利点がある。

【0012】装置およびプロセスに顕著な利点があり、それには以下が含まれる。

- ・モノリス触媒反応器内での反応剤ガスと反応剤液体との物質移動を増強できること、
- ・反応剤の接触時間を短くすることによって、副生物の生成が最小になり、また反応剤、反応の生成物または副生物の劣化に対する心配も最小になること、
- ・モノリス触媒反応器内でデイラーフローを得るのに必要な反応剤ガスの気泡寸法を一貫して制御できること、
- ・泡立ったガス/液体混合物をモノリス触媒反応器の全横断面にわたって実質的に均等に分散できること、
- ・反応速度を増加することによって生産性を増強できること、そして
- ・モノリス触媒反応器の処理量および効率を増大できること。

【0013】

【発明の詳述】本発明の1つの局面は、モノリス触媒反応器、特に工業的応用に好適なもの、例えば2〜8フィートの直径を有するものを利用するガス/液体反応のための装置の改良に関する。この装置の改良はスタティックミキサーの流出口をモノリス触媒反応器の流入口に結合することにある。プロセスの操作に関していうと、反応剤ガスおよび反応剤液体はスタティックミキサーの流入口の導入され、そしてこれを通過して上向きに流され、混合され。スタティックミキサーの流出口を経て除去され、次いでモノリス触媒反応器の流入口に導入される。反応剤ガスと反応剤液体との間の反応はモノリス触媒反応器内で起きた反応生成物はモノリス触媒反応器の流出口から抜き出される。未反応のガスおよび液体を

含有する反応生成物の一部はしばしば、供給物の反応剤ガスおよび反応剤液体と一緒にされそしてモノリス触媒反応器システムを通じて循環される。

【0014】固定床反応器中でモノリス触媒を使用しようと試みる背景技術の多くでは、下向きの流れが利用される。しかしながら、この流れの方向は、特に運転開始時に必要なある流速で停滞した流れまたは反転流を生じることが見いだされている。このような流れの挙動はジニトロトルエンのトルエンジアミンへの転化のような反応にとって好ましくない下向流プロセスを生む。反応器内の条件は無制御反応器を生じることがある。しかしながら、反応剤ガスおよびジニトロトルエン反応剤液体をスタティックミキサーおよび一体型反応器を通過して上向きに流すと、スタティックミキサーからの泡立った安定な流れおよび反応器のモノリスのチャンネルを通過する安定なテイラーフローが確保され、これによって無制御反応の機会が最小になる。

【0015】スタティックミキサーは既知であり、また典型的には相互にある角度で差し挟まれている平行板からなる。一層特定の、これらのミキサーは、複数の区画からなり、これらの区画が、流れの方向に相互に噛み合い（interengaging）また相互に交差する（intersecting）チャンネルを形成する固定した強固な要素を有する軸に沿う流れの方向を有する管状のハウジングからなる。これらの流路は管状のハウジングの流入口から流出口までの曲がりくねった流路を画定する。この流路は、相互に噛み合いまた相互に交差するチャンネルによって流体の流れの分割、流体流の再配置。次いで、流体が管状のハウジングを通過する際の流体流の一体化が行われるように設計される。平行する交差するチャンネルが交差する角度は変化してよいが、この角度は45°～90°の範囲内にある。

【0016】1つの種類のスタティックミキサーは、壁、軸および流れの方向を有する管状のハウジングからなり、この軸はハウジングの内部を長手方向に延びる第1および第2の内部ハウジング部分に分割する。混合要素には少なくとも2つの混合区画が含まれ、これらの区画の1つがハウジング部分に配置されている。混合区画における流れの方向は、ハウジングの軸に対して平行でない流れの方向に延びる平行で、互いに離れているストリップによって規定される。流体が壁の表面に一旦接触すると、この流体は平行する次のストリップへと上昇して流されそして軸に対して平行でない逆向きの流れに誘導される。

【0017】チャンネルを画定する強固な要素の壁の形状は変化してよく、またいくつかは、波状、ワッフル状でありあるいは直線状であってよい。スタティックミキサー内でチャンネルは液体およびガスを放射状に外向き、ついで放射状に内向きに誘導し、これによって、これらの流体が交差する箇所において互いに接触しそして

破碎が起る。スタティックミキサーは複数のそれぞれの区画から典型的に組み合わせられており、またこれらの区画は図2の方向矢印によって示されるように長手方向の軸に關して、前段の区画に対して典型的に45°～90°の刻みで回転しており、従って、流体が区画から区画へと移動するにつれ流れのパターンが変化する。

【0018】本発明で使用するスタティックミキサーは、ガスの気泡寸法を制御することにより反応剤ガスの反応剤液体への分散を行うように設計されている。気泡寸法の範囲は直径0.1～1.5mmである。1平方インチあたりのセル（cp）が100～1200であり、好ましくは200～600cpである場合、気泡寸法の目標はセルのチャンネル幅または動水直径の0.5～5倍の範囲であり、好ましくはチャンネル幅の1～3倍が用いられる。（セルの動水直径はチャンネルまたはセルの断面積をそれらの流れ辺長で除して4を乗ずると定義される。）気泡寸法の制御はスタティックミキサー内のチャンネルの設計によって主として支配され、またスタティックミキサーを通過する流体の速度の制御によって定まる。

【0019】気泡寸法は、スタティックミキサーを通過するガスおよび液体の速度を等式化している公開情報を用いることにより予め決定することができる。典型的には、このような試験手続きにおいて、空気および水が使用され、また空気/水混合物をベースとする気泡寸法の測定値は、操作条件下での反応剤ガスおよび反応剤液体の気泡寸法に相関するものと考えられる。あるいはまた、コンピュータ化X線断層写真術あるいはレーザーアナライザーのような反応器内の気泡の寸法を測定する方法がある。反応の均一性を得るために、気泡寸法の測定によってモノリス触媒反応器の校正を実施すべきである。

【0020】ここに記載する方法で用いるモノリス触媒は、触媒金属でコートされた多孔性の無機基質、金属基質、変性された基質、つまりモノリスの支持体からなる。変性はカーボンまたは熱処理された網状重合体からつくられるコーティングであってよい。モノリスは、円形、正方形、矩形または他の幾何学的形状の、長く狭い毛管チャンネルのハネカムをベースとし、これによってガスおよび液体は、順流流動様式の下でチャンネルを通過して共に流れる。

【0021】これらの閉じ込められたチャンネル内のそしてこれらの条件下のガスおよび液体の流れは所望の「テイラー」フローを促進し、H<sub>2</sub>ガスの気泡は液体を通過して押し出される。この毛細管作用は極めて大きな気液および固液物質移動を促進する。気/液系のテイラーフローは、ガス気泡が実質的に均一な寸法を有した液体の薄膜によって包囲されるようなものである。

【0022】図8は、異なる流動様式下での気泡の特性の差を示す。図（d）におけるように薄い液体フィルム



によって開かれた実質的に均一なガス気泡を形成することが目的である。(a)、(b)および(c)のような他の図は、様々なガス気泡の寸法を示し、小さい気泡が多量の液体によって開かれていて、不十分な反応剤液体によって開かれている(e)、(f)、(g)および(h)のような極めて大きな気泡に至る。

【0022】有効なモノリス触媒反応器内での圧力降下は、400psi(1インチあたりのセル)を有するモノリス触媒反応器内のガス圧が50%である場合、ガス/液体の見かけの合併流速0.1~2メートル/秒に対して2~200kPa/mの範囲にありうる。ハネカムモノリスセルの壁の間隔に関する典型的な寸法は、プレートの間で0.5~5mmである。あるいはまた、モノリスは100~1200psi、好ましくは200~600psiを有してよい。チャンネルの形状は正方形、六角形、円形、楕円形などであってよい。

【0024】反応に好適な触媒金属は実施すべき反応の種類に明らかに依存する。例えば、有機化合物の水素化では、モノリス基質に、変性された基質またはウォッシュコート(washcoat)に含浸されあるいは直接コートされる触媒金属が利用される。触媒金属には、周期律表のVIb族、VIIb族、VIII族およびIb族の金属であり水素化反応で機能される金属が含まれる。触媒金属成分の例には、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、銅、ロジウム、ルテチウム、レニウム、イリジウムなどがある。しばしば金属の混合物が採用され、1つの例はパラジウムとニッケルとである。ウォッシュコートで含浸されたモノリス触媒の場合、触媒金属の組成は典型的にはウォッシュコートそのものの内での重量百分率として固定される。ウォッシュコートはモノリスの全重量の1~50%の量で施されてよい。この場合、触媒金属の典型的な添加率は、ウォッシュコートの0.1~25重量%そして好ましくは1~20重量%の範囲にある。触媒金属は技術上一般に認められた方法でモノリスに含めることができる。触媒金属の塩の溶液からの初期の濡れ(incipient wetness)は、モノリス基質または変性されたモノリス上に金属触媒成分を含ませる方法の一例である。

【0025】不混和性の液相が関与するいくつかの水素化反応では、モノリス基質例えば、無機のまたは炭素をベースとするものは、網状重合体フィルムでコートされることができ、このフィルムは金属のための支持体として働く。ポリマーフィルムの炭素表面の微細多孔性を除去することは、不混和性の液相が存在する時、大きな反応速度および長い触媒寿命のために有利である。表面の小さい、また中程度の寸法の細孔は、分子量の大きい生成物による細孔の閉塞による触媒の失活につながる傾向がある。従って、この炭素モノリス、炭素でコートされたモノリスまたは重合体網状構造/炭素でコートされたモノリスは活性を最適にするためには極めて小さい表面積を有すべきである。つまり、モノリス触媒の全表面

積約1~15m<sup>2</sup>/グラムのN<sub>2</sub> BETを有すべきである。

【0026】小さい表面積を有する網状重合体/炭素でコートされたモノリスを得るために、ポリマーコーティング溶液を壁の表面に施した伝統的な炭素化温度以下に加熱することができる。ポリマー溶液の例には、フルフリルアルコールおよびビロールおよびポリエチレングリコールメチルエーテルのような他の添加剤を含むフルフリルアルコール；アミンを含むエポキシ樹脂；無水物を含むエポキシ樹脂グリセロールまたは他の多官能性アルコールを含む飽和ポリエステル；油変性アルキッド飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル；ポリアミド；ポリイミド；フェノール/ホルムアルデヒド；尿素/ホルムアルデヒド；メラミン/ホルムアルデヒドなどがある。上記の手順は市販で入手できるフルフリルアルコールのオリゴマーまたはコポリマーを使用することにより変更することができる。ポリマーコーティングの炭素化は比較的低い温度で実施される。炭素化の温度は先行技術で普通に用いられる550~900℃とは対照的に250~350℃である。

【0027】モノリス触媒反応器では多くの種類の反応が実施することができるが、主として水素化および酸化が鍵になる反応である。広範な種類の化合物、例えば、ニトロ芳香族、ニトリル、不飽和有機化合物例えば不飽和アミンの水素化を実施することができる。官能基を有する有機化合物は、縮合反応によって水素化することができる。好ましい化合物はニトロ芳香族化合物でありまたこれにはニトロベンゼン、ニトロトルエン、ニトロキシレン、ニトロアニソールおよびハロゲンがC1、B、r、IまたはPであるハロゲン化されたニトロ芳香族がある。

【0028】スタティックミキサー/モノリス触媒反応器の組み合わせの操作の理解を容易にするために図1を参照されたい。スタティックミキサー1は複数の区画3からなり、またモノリス触媒反応器4に結合している。反応剤ガス、反応剤液体および場合によっては触媒物が流入管5、7および9を経て十字管に導入される。これらの8つの流体は十字管内で僅かに混合されそして管11から抜き出される。ここで流体はスタティックミキサーの流入口に導入される。流体がスタティックミキサーを通過する際、複数の区画を通過するにつれ、流体は交替的に角度をなす流路に導入される。図示のように、最初の区画は、隣接する次の区画例えば3aに対して、流路の長手方向の軸のまわりに配向している(最初の区画3および隣接する次の区画3aとの間の空間によって示される)。ガスと液体との飽和した混合物は、得られるガス/液体の泡をモノリス触媒反応器4の断面に対する均一な分散を確保するのに十分な幅を有する流出口13(スタティックミキサー1の最後の区画3とモノリス触媒反応器4との間の小さい空間によって示される)か

ら抜き出す。均一な分散によって、モノリス触媒反応器4のすべての領域にわたってテイラーフローを一貫して確保することができ、このため、その他の方法で得られるより大きい物質移動速度が得られる。複数のセルで反応が進む。生成物および未反応の物質を回収するために、反応生成物は管17を経てモノリス触媒反応器4から抜き出す。

【0029】図2は複数の混合区画3を有するスタティックミキサー1の等角投影図である。流れのパターンは、反応剤ガスおよび反応剤液体が、スタティックミキサーの長手方向の軸に沿って流入口から流出口へと流れの方向（矢印Aによって示す）に進むにつれて、実質的に平行なチャンネル19が、反応剤ガスと反応剤液体との混合物を、角度をなして最初は放射状に外側に、次いで内側にそれぞれの区画を通じて誘導するようなものである。チャンネルの交差する箇所において流体は、発生する乱流のため、直線で通過する流れのパターンで得られるであろう程度より大きい程度まで混合されてくる。混合過程を一層強化するために各々の区画は、スタティックミキサー1の長手方向の軸の回りに、流路において前段の区画から矢印Bによって示されるように典型的に45°〜約90°回転しており、その結果、区画から区画への流れの反転が存在する。

【0030】以下の実施例は本発明の様々な好ましい態様を説明するために提示するものであり、本発明を限定する意図にはない。

#### 実施例1

スタティックミキサーとモノリス触媒反応器とからなるジニトロトルエンの水素化

ジニトロトルエンの水素化を実施するために、高さ約1.00インチおよび直径約1インチの円筒状のモノリス反応器床を包含する反応器を使用した。触媒床は、市販の1平方インチあたり400セル(cpi)のコーディエライトモノリス支持体からつくられ、この支持体は正方形の形状のセルを有し、アルミナウオッシュコートが25%であり、また触媒金属負荷率がウオッシュコートを基準としてNiが2.0%またPdが1%であった。反応器システムは図1と同様にして構成し、過剰の水素ガスは圧縮機を使用して反応器の流入口に循環した。

【0031】ジニトロトルエンの水素化のための化学量論的な必要量を超えて水素を供給した。ジニトロトルエンは懸濁液として連続的に供給し、また溶媒は使用しなかった。ジニトロトルエン供給物および循環水素はともに、混合「十字管」におけるスタティックミキサーへの入口で循環反応混合物中に供給した。

【0032】この実施例で使用したスタティックミキサ

ーは、SMVL型の8つの要素からなるModel No. 1 L4B8であり、これらの要素はそれぞれ長さ1インチ、直径1インチであり、Koch-Glitsch, Inc. によって製造されている。SMVLスタティックミキサーは短い長さの配管中で緊密な混合を達成し、圧力降下は最小であった。この形のミキサーは低粘度液体/液体混合、ガス/液体混合、および不混和性流体の分散のために適切に設計されており、また交差する多数の流動チャンネルを与えるように配向されている。積み重ねられた波状シートからなつた。

【0033】トルエンジアミンおよび水の生成物を反応器系から連続的に取り出した。以下の運転の操作条件はテイラーフローを得るように空気/水データから選定した。モノリスチャンネルにおいて、30〜35cm/秒の範囲のガスおよび液体の見かけの速度をそれぞれ用いた。モノリス床を通過するジニトロトルエン(DNT)の転化率>90%を達成し、そして反応混合物の断熱温度上昇を制限するために、DNTの流入口での濃度を0.5〜2重量%の範囲に維持した。この反応速度を実現するために流入口温度もまた調整した。

【0034】使用したスタティックミキサーは、この激しい反応を支えるのに必要な気-液物質移動速度を得るために、反応器の断面にわたって所望の水素気泡寸法1〜3mmを均一に与えるように設計した。バルク水素濃度をゼロと仮定するとき、気-液物質移動係数の最小の平均値 $k_{La}$ は1秒<sup>-1</sup>であった。実際には、このような操作でバルク水素濃度がゼロまで低下されることはめつたになく、従って、平均の $k_{La}$ は2〜5秒<sup>-1</sup>の範囲にあることが期待された。これは優れた結果であった。このことは、商業上実用的な反応速度を維持するのに必要な流動条件、そしてDNTおよび水素の双方の気泡の分散を、スタティックミキサーが与えることの証拠であった。スタティックミキサーの圧力降下は一般に2psigより小さく、またモノリス床全体の圧力降下は1.5psigより小さく、このため、液体循環ポンプおよび循環水素圧縮機に必要な動力投入を減少することにより本方法の実用性がやはり増大する。

【0035】それぞれの供給物流はスタティックミキサーを通過してそしてモノリス触媒反応器内へと上方に流される。生成物および未反応の供給物を含有する反応生成物を反応器から回収した。反応生成物中の未反応の成分をスタティックミキサーに次いで反応器を通じて循環した。以下の表は代表的な操作に関する条件を示す。

【0036】

【表1】



| 11 |                                     |                                      |                            |                        |                      |                      |                 | 12                  |
|----|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|-----------------|---------------------|
| 操作 | 運転液体の<br>平均流速<br>(gph) <sup>1</sup> | 運転液体の<br>平均流速<br>(acfh) <sup>2</sup> | DNT供給物の<br>平均流速<br>(グラム/分) | 反応器液<br>入口圧力<br>(psig) | 反応器液<br>入口温度<br>(°C) | 反応器液<br>出口温度<br>(°C) | 運転<br>時間<br>(分) | 平均DNT<br>転化率<br>(%) |
| 1  | 70                                  | 12                                   | 30                         | 800                    | 130                  | 147                  | 40              | 99                  |
| 2  | 65                                  | 10                                   | 45                         | 800                    | 125                  | 150                  | 50              | 97                  |
| 3  | 64                                  | 10                                   | 40                         | 800                    | 132                  | 147                  | 50              | 98                  |

1 gphとはガロン/時である。

2 acfhとは英制の立方フィート/時である。

【0037】これから理解できるように、プロセスの逸脱なしに長期間にわたって優れたDNT転化率を得た。本方法をスタティックミキサーなしで操作する時、運転開始時にモノリス触媒反応器内でデイレープローを得るのはかなり困難であった。プロセスの逸脱が多く認められ、これによって本方法が安全の点および製造の点で本満足なものになる。

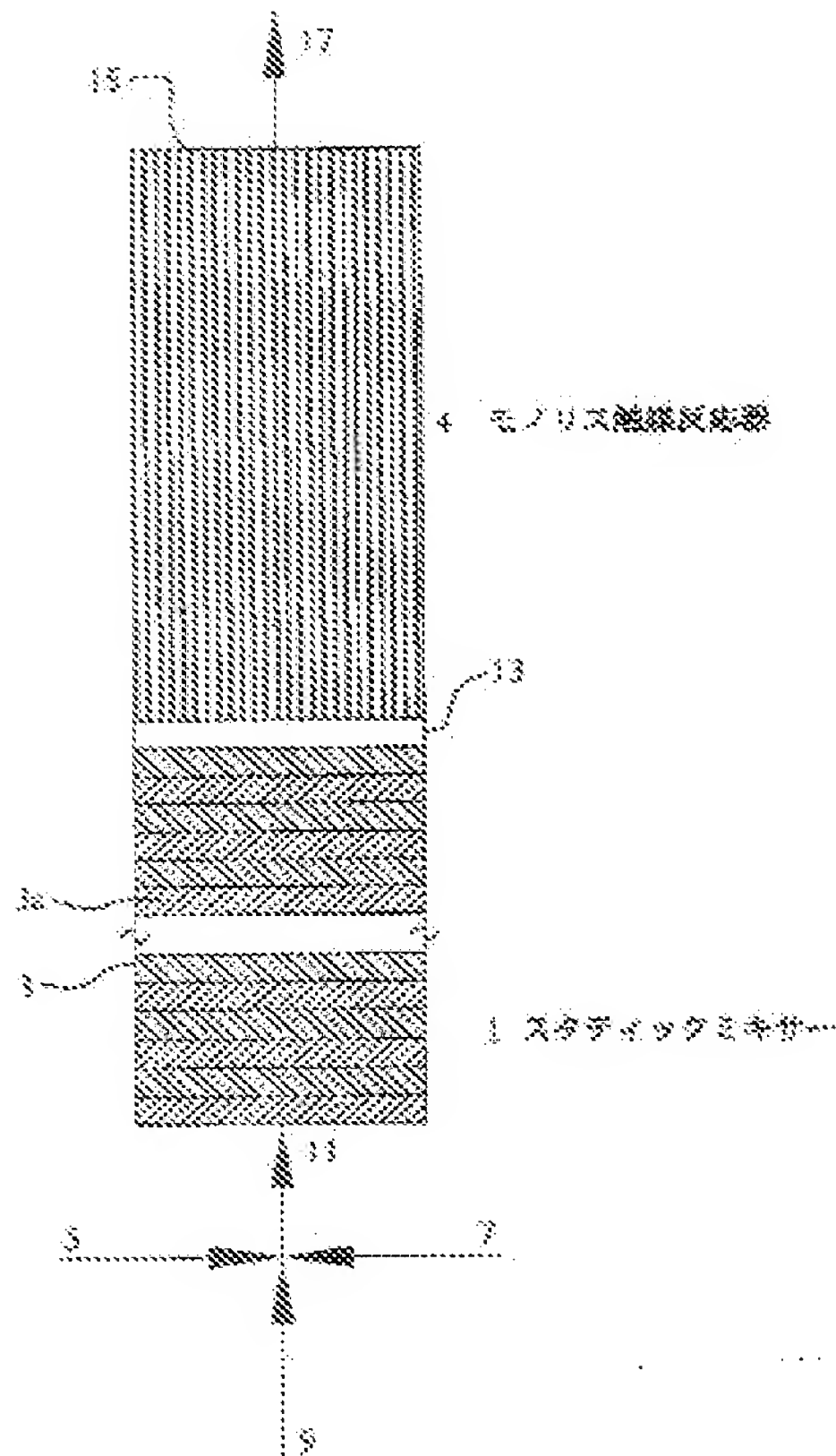
【図面の簡単な説明】

【図1】モノリス触媒反応器に結合されたスタティックミキサーの断面図である。

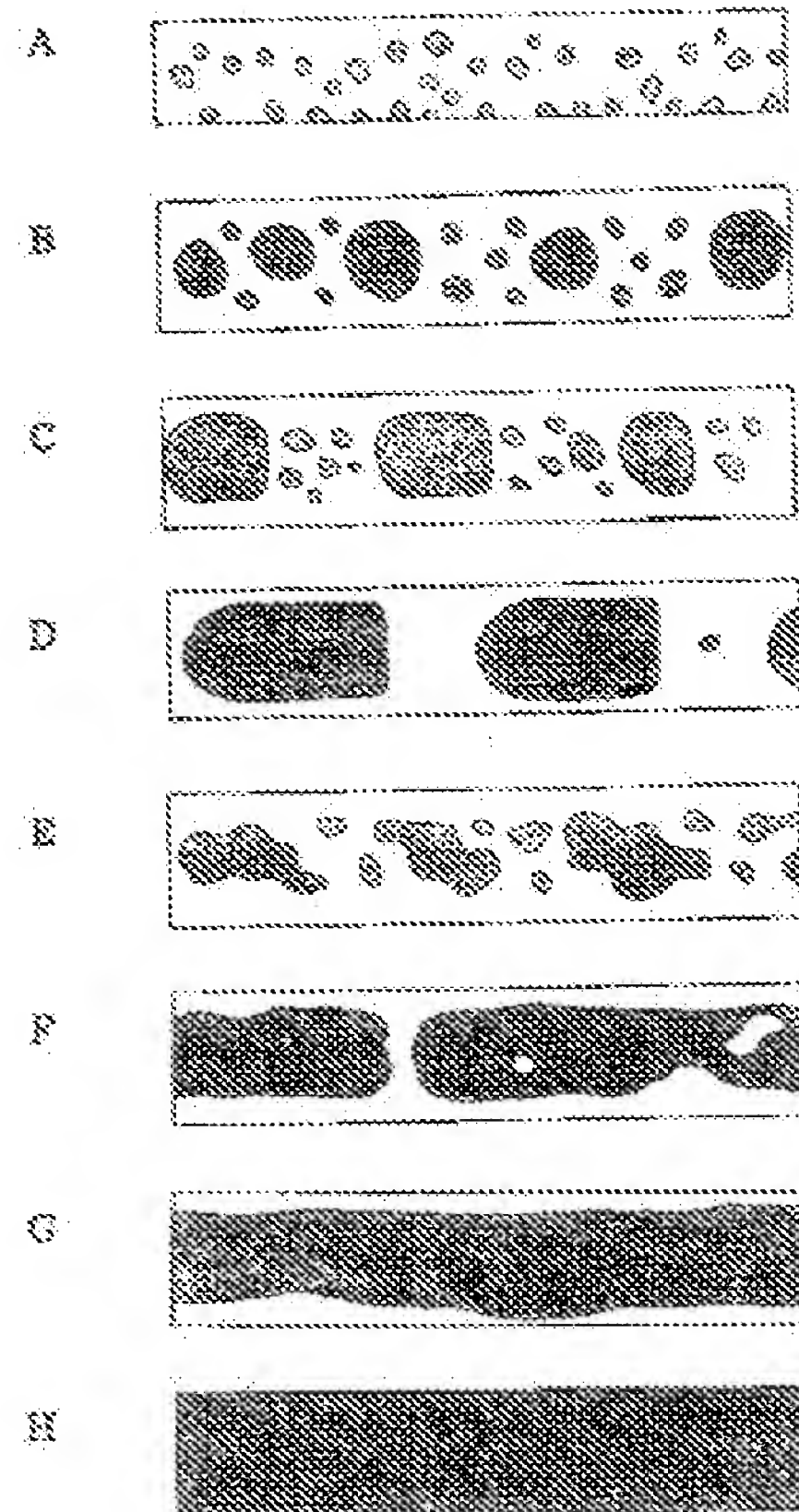
【図2】相互に噛み合いまた相互に交差する波形、および個々の混合要素の流れのパターンを示す等角投影図である。

【図3】モノリス触媒反応器の細管内の様々な条件下での反応剤ガスおよび反応剤液体の流動様式を示す断面図である。

【図1】

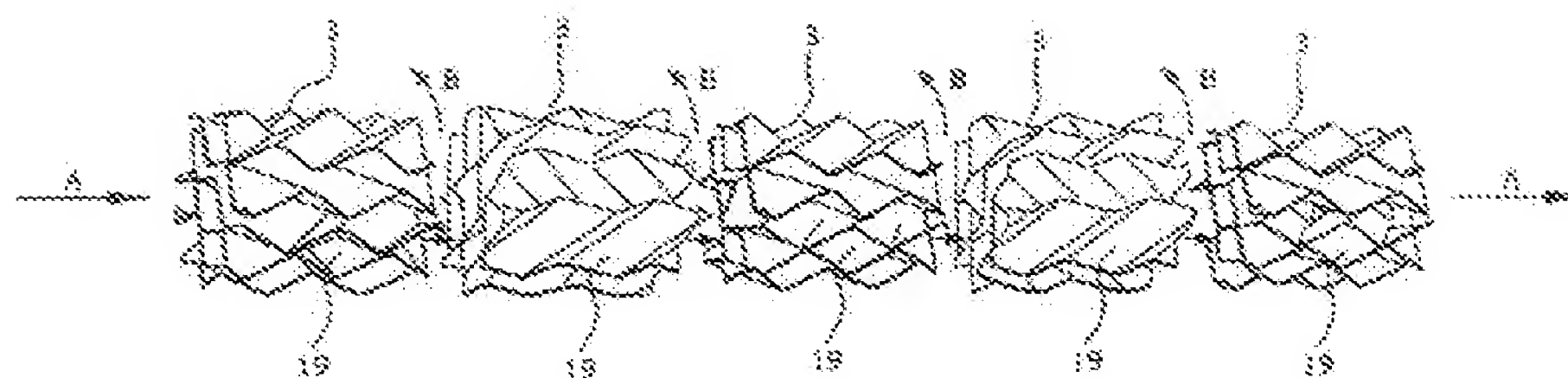


【図3】





[図2]



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C 07 B 61/00

識別記号

3 0 0

C 07 C 211/50

F I  
C 07 B 61/00

手帳 (参考)

C

3 0 0

C 07 C 211/50

- (72) 発明者 キース・アレク・ウェルブ  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州18052、  
マキュンジー、ペリウィンクルドライブ  
7287
- (72) 発明者 アンソニー・ロッロ・カルトラーノ  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州18069、  
オーアフィールド、ボックスウッドコート  
1215
- (72) 発明者 デイヴィッド・ジョセフ・バリーロ  
アメリカ合衆国ニューヨーク州12303、ス  
キネクタディ、ブインベリードドライブ6005
- (72) 発明者 リチャード・ピーター・ベーム  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州18103、  
6463、アレントウン、ピカディリーサーク  
ル1722

- (72) 発明者 レイナルド・マリオ・マーチャード  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州18104、  
アレントウン、フォーサイシアレーン128
- (72) 発明者 ジルヴィア・ガラム  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州18104、  
アレントウン、ベナーロード412、アパー  
トメント104

Fターム (参考) 4G035 AB27 AC01 AE13

4G075 AA14 DA06 BB05 BB09 BD13  
CA02 CA54 CA62 DA02 DA18  
EB21 EC11 EE33

4H006 AA02 AC52 BA05 BA15 BA17  
BD81 BE20

4H039 CA71 CB40